

日本国特許庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

12.01.01

REC'D 26 JAN 2001

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application:

2000年11月 9日

出願番号  
Application Number:

特願2000-342550

出願人  
Applicant(s):

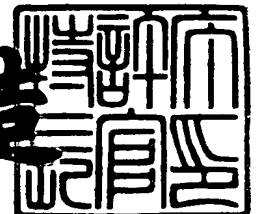
日産自動車株式会社

PRIORITY  
DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2001年 1月 5日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3109562

【書類名】 特許願

【整理番号】 NM00-00915

【提出日】 平成12年11月 9日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 F01N 3/10

【発明の名称】 排気ガス浄化用触媒

【請求項の数】 12

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会社  
社内

【氏名】 山本 伸司

【特許出願人】

【識別番号】 000003997

【氏名又は名称】 日産自動車株式会社

【代表者】 カルロス ゴーン

【代理人】

【識別番号】 100102141

【弁理士】

【氏名又は名称】 的場 基憲

【電話番号】 03-3357-5155

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 平成11年特許願第336839号

【出願日】 平成11年11月26日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 061067

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9810101

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 排気ガス浄化用触媒

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一体構造型担体上に H C 吸着層を積層し、この上に H<sub>2</sub> 生成・ N O x 浄化触媒層を積層して成る排気ガス浄化用触媒であって、

上記 H<sub>2</sub> 生成・ N O x 浄化触媒層が、炭化水素及び／又は一酸化炭素から水素を生成し、生成した水素を用いて窒素酸化物を浄化することを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項 2】 上記 H<sub>2</sub> 生成・ N O x 浄化触媒層が、対象とする内燃機関のコールド運転時に上記 H C 吸着層に吸着し暖機運転過程で脱離する炭化水素と、内燃機関の暖機運転後に排出される炭化水素及び／又は一酸化炭素から水素を生成し、これら水素と排気ガス中の炭化炭素及び／又は一酸化炭素を用いて窒素酸化物を浄化することを特徴とする請求項 1 記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項 3】 上記 H<sub>2</sub> 生成・ N O x 浄化触媒層が H<sub>2</sub> 生成触媒成分と N O x 浄化触媒成分とを含み、

上記 H<sub>2</sub> 生成触媒成分は、炭化水素を改質して水素を生成する H C 改質成分と、 C O を水蒸気改質して水素を生成する C O 改質成分とを含有し、

上記 H C 改質成分は、パラジウムを担持したセリウム酸化物を含有し、上記 C O 改質成分は、ロジウムを担持したジルコニウム酸化物を含有し、

上記 H<sub>2</sub> 生成・ N O x 浄化触媒層が、上記 H C 改質成分と上記 C O 改質成分とが混合されて同一層を形成すること、上記 H C 改質成分の上に上記 C O 改質成分が積層されること、又は排気ガスの流れ方向の上流側に上記 H C 改質成分が配置され且つ下流側に上記 C O 改質成分が配置されることのいずれかから構成されていることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項 4】 上記 H<sub>2</sub> 生成・ N O x 浄化触媒層の触媒入口側部分が、パラジウムを担持したアルミナを含有する触媒層を含むことを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 つの項に記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項 5】 上記窒素酸化物を浄化するときの触媒入口の排気ガスが、水素量／全還元成分量  $\geq 0.3$  で表されるガス組成を満足することを特徴とする請

求項 1 ～ 4 のいずれか 1 つの項に記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項 6】 上記ロジウムを担持したジルコニウム酸化物が、アルカリ土類金属を含有し、その組成が次式①

$$[X] a Z r b O c \cdots \textcircled{1}$$

(式中の X は、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム及びバリウムから成る群より選ばれた少なくとも 1 種の元素、a 及び b は、原子比率、c は、X 及び Z r の原子価を満足するのに必要な酸素原子数を示し、 $a = 0.01 \sim 0.5$ 、 $b = 0.5 \sim 0.99$ 、 $a + b = 1$  を満たす) で表されることを特徴とする請求項 3 ～ 5 のいずれか 1 つの項に記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項 7】 上記 H C 吸着層、上記 H C 改質成分を含有する触媒層、上記 C O 改質成分を含有する触媒層及び上記パラジウムを担持したアルミナを含有する触媒層から成る群より選ばれた少なくとも 1 つの触媒層が、N O x 浄化触媒成分を含有することを特徴とする請求項 4 ～ 6 のいずれか 1 つの項に記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項 8】 上記 H C 吸着層、上記 H C 改質成分を含有する触媒層、上記 C O 改質成分を含有する触媒層及び上記パラジウムを担持したアルミナを含有する触媒層から成る群より選ばれた少なくとも 1 つの触媒層が、パラジウム、白金、ロジウム、アルミナ、アルカリ金属及びアルカリ土類金属から成る群より選ばれた少なくとも 1 種の N O x 還元成分を含有することを特徴とする請求項 4 ～ 7 のいずれか 1 つの項に記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項 9】 上記アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属が、カリウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム及びバリウムから成る群より選ばれた少なくとも 1 種の元素を含有することを特徴とする請求項 8 記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項 10】 上記 H C 吸着層が、S i / 2 A l 比 = 10 ～ 500 の H 型  $\beta$  - ゼオライトを含有することを特徴とする請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 つの項に記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項 11】 上記 H C 吸着層が、H 型  $\beta$  - ゼオライトと、M F I、Y 型、U S Y 及びモルデナイトから成る群より選ばれた少なくとも 1 種のゼオライト

とを含有することを特徴とする請求項 1 ～ 1 0 のいずれか 1 つの項に記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項 1 2】 上記 H C 吸着層のゼオライトが、パラジウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、銀、イットリウム、ランタン、セリウム、ネオジム、リン、ホウ素及びジルコニウムから成る群より選ばれた少なくとも 1 種の元素を含有することを特徴とする請求項 1 0 又は 1 1 記載の排気ガス浄化用触媒。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、排ガス浄化用触媒に係り、更に詳細には、酸素過剰排ガス中の窒素酸化物（ $\text{NO}_x$ ）を高効率で浄化する排気ガス浄化用触媒に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

従来、自動車等の内燃機関の排気ガス浄化用触媒として、一酸化炭素（ $\text{CO}$ ）及び炭化水素（ $\text{HC}$ ）の酸化と  $\text{NO}_x$  の還元とを同時に行う触媒が汎用されている。

このような触媒としては、耐火性担体上のアルミナコート層に、パラジウム（ $\text{Pd}$ ）、白金（ $\text{Pt}$ ）やロジウム（ $\text{Rh}$ ）等の貴金属を担持させたもの及び必要に応じて助触媒成分としてセリウム（ $\text{Ce}$ ）、ランタン（ $\text{La}$ ）等の希土類金属やニッケル（ $\text{Ni}$ ）等のベースメタル酸化物を添加したもの等が開示されている（特開昭 5 8 - 2 0 3 0 7 号公報）。

上記公報に開示されている触媒は、排ガス温度及びエンジンの設定空燃比の影響を強く受け、特に内燃機関の排ガスが酸素過剰のときには、 $\text{NO}_x$  を浄化することができない。

このような内燃機関の排ガスが酸素過剰の時に窒素酸化物を浄化する方法として、特許掲載 2 6 0 0 4 2 9 号公報に、排ガスが酸素過剰のときに  $\text{NO}_x$  を吸蔵させ、その後酸素濃度を低下させて一時的にリッチ雰囲気にすることにより、吸蔵された  $\text{NO}_x$  を放出して浄化处理する、いわゆるリッチスパイクによる方法が

開示されている。

【 0 0 0 3 】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記公報で開示されているような、リッチスパイクによる方法では、酸素過剰の運転領域においても定期的に排ガス中の酸素濃度を低下させる必要があり、更に、酸素濃度が低下した条件下で $\text{NO}_x$ を還元反応させるために、還元剤として多量の $\text{HC}$ 、 $\text{CO}$ を供給する必要があり、酸素過剰で走行することによる燃費向上の効果が十分に得られないという課題があった。

【 0 0 0 4 】

更に、酸素過剰雰囲気において $\text{NO}_x$ を吸蔵させるために多量のアルカリ金属元素やアルカリ土類金属元素を含有させるが、このために活性金属である $\text{Pt}$ 、 $\text{Pd}$ 及び $\text{Rh}$ の低温時の酸化活性が十分に得られなくなる。また、 $\text{NO}_x$ 浄化反応で消費されなかった $\text{HC}$ 、 $\text{CO}$ 成分を十分に浄化するためには、酸化反応で浄化させるか、 $\text{NO}_x$ 浄化触媒の後段に三元触媒を配置して浄化する必要がある。

しかしながら、このような触媒システムでは、 $\text{HC}$ 、 $\text{CO}$ を浄化する触媒が排気流路の後段に配置されるため、十分な $\text{HC}$ 、 $\text{CO}$ の浄化性能が得られず、特にエンジン始動直後に排出される $\text{HC}$ 、 $\text{CO}$ 成分浄化が困難であるという課題もあった。

【 0 0 0 5 】

本発明は、このような従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、酸素過剰雰囲気下において、 $\text{NO}_x$ を高効率で浄化し、且つ、未浄化で排出されていた $\text{HC}$ 、 $\text{CO}$ 成分、特にエンジン始動後の低温域での $\text{HC}$ を著しく低減し、しかも燃費向上効果の高い排気ガス浄化用触媒を提供することにある。

【 0 0 0 6 】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記課題を解決すべく、鋭意検討を行った結果、特定の $\text{HC}$ 改質処理と $\text{CO}$ 水蒸気改質処理等を行って $\text{H}_2$ を生成し、この $\text{H}_2$ を $\text{NO}_x$ 還元剤とすることにより、上記課題が解決できることを見出し、本発明を完成するに至っ

た。

【 0 0 0 7 】

即ち、本発明の排気ガス浄化用触媒は、一体構造型担体上に H C 吸着層を積層し、この上に H<sub>2</sub> 生成・ N O x 浄化触媒層を積層して成る排気ガス浄化用触媒であって、

上記 H<sub>2</sub> 生成・ N O x 浄化触媒層が、炭化水素及び／又は一酸化炭素から水素を生成し、生成した水素を用いて窒素酸化物を浄化することを特徴とする。

【 0 0 0 8 】

また、本発明の排気ガス浄化用触媒の好適形態は、上記 H<sub>2</sub> 生成・ N O x 浄化触媒層が、対象とする内燃機関のコールド運転時に上記 H C 吸着層に吸着し暖機運転過程で脱離する炭化水素と、内燃機関の暖機運転後に排出される炭化水素及び／又は一酸化炭素から水素を生成し、これら水素と排気ガス中の炭化炭素及び／又は一酸化炭素を用いて窒素酸化物を浄化することを特徴とする。

【 0 0 0 9 】

更に、本発明の排気ガス浄化用触媒の他の好適形態は、上記 H<sub>2</sub> 生成・ N O x 浄化触媒層が H<sub>2</sub> 生成触媒成分と N O x 浄化触媒成分とを含み、

上記 H<sub>2</sub> 生成触媒成分は、炭化水素を改質して水素を生成する H C 改質成分と、 C O を水蒸気改質して水素を生成する C O 改質成分とを含有し、

上記 H C 改質成分は、パラジウムを担持したセリウム酸化物を含有し、上記 C O 改質成分は、ロジウムを担持したジルコニウム酸化物を含有し、

上記 H<sub>2</sub> 生成・ N O x 浄化触媒層が、上記 H C 改質成分と上記 C O 改質成分とが混合されて同一層を形成すること、上記 H C 改質成分の上に上記 C O 改質成分が積層されること、又は排気ガスの流れ方向の上流側に上記 H C 改質成分が配置され且つ下流側に上記 C O 改質成分が配置されることのいずれかから構成されていることを特徴とする。

【 0 0 1 0 】

更にまた、本発明の排気ガス浄化用触媒の他の好適形態は、上記 H<sub>2</sub> 生成・ N O x 浄化触媒層の触媒入口側部分が、パラジウムを担持したアルミナを含有する触媒層を含むことを特徴とする。



## 【 0 0 1 1 】

また、本発明の排気ガス浄化用触媒の更に他の好適形態は、上記窒素酸化物を浄化するときの触媒入口の排気ガスが、水素量／全還元成分量 $\geq 0.3$ で表されるガス組成を満足することを特徴とする。

## 【 0 0 1 2 】

更にまた、本発明の排気ガス浄化用触媒の他の好適形態は、上記ロジウムを担持したジルコニウム酸化物が、アルカリ土類金属を含有し、その組成が次式①

$$[X] a Z r b O c \cdots \textcircled{1}$$

(式中のXは、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム及びバリウムから成る群より選ばれた少なくとも1種の元素、a及びbは、原子比率、cは、X及びZrの原子価を満足するのに必要な酸素原子数を示し、 $a = 0.01 \sim 0.5$ 、 $b = 0.5 \sim 0.99$ 、 $a + b = 1$ を満たす)で表されることを特徴とする。

## 【 0 0 1 3 】

また、本発明の排気ガス浄化用触媒の他の好適形態は、上記HC吸着層、上記HC改質成分を含有する触媒層、上記CO改質成分を含有する触媒層及び上記パラジウムを担持したアルミナを含有する触媒層から成る群より選ばれた少なくとも1つの触媒層が、NO<sub>x</sub>浄化触媒成分を含有することを特徴とする。

## 【 0 0 1 4 】

更にまた、本発明の排気ガス浄化用触媒の他の好適形態は、上記HC吸着層、上記HC改質成分を含有する触媒層、上記CO改質成分を含有する触媒層及び上記パラジウムを担持したアルミナを含有する触媒層から成る群より選ばれた少なくとも1つの触媒層が、パラジウム、白金、ロジウム、アルミナ、アルカリ金属及びアルカリ土類金属から成る群より選ばれた少なくとも1種のNO<sub>x</sub>還元成分を含有することを特徴とする。

## 【 0 0 1 5 】

また、本発明の排気ガス浄化用触媒の更に他の好適形態は、上記HC吸着層が、Si／2Al比=10～500のH型β-ゼオライトを含有することを特徴とする。

## 【 0 0 1 6 】

更にまた、本発明の排気ガス浄化用触媒の他の好適形態は、上記HC吸着層が、H型 $\beta$ -ゼオライトと、MFI、Y型、USY及びモルデナイトから成る群より選ばれた少なくとも1種のゼオライトとを含有することを特徴とする。

## 【0017】

また、本発明の排気ガス浄化用触媒の他の好適形態は、上記HC吸着層のゼオライトが、パラジウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、銀、イットリウム、ランタン、セリウム、ネオジム、リン、ホウ素及びジルコニウムから成る群より選ばれた少なくとも1種の元素を含有することを特徴とする。

## 【0018】

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明の排気ガス浄化用触媒について詳細に説明する。なお、「%」は特記しない限り、質量百分率を示す。

本発明の排気ガス浄化用触媒は、一体構造型担体上に、HC吸着層を積層し、この上に、 $H_2$ 生成・ $NO_x$ 浄化触媒層を積層して成る。

## 【0019】

上記HC吸着層は、コールドHC吸着能を持つゼオライトを主成分とし、対象とする内燃機関のコールド運転時、即ちエンジン始動直後で触媒がまだ低温であるときにはHCを吸着し、触媒暖機過程（150～300℃）にあるときにはHCを脱離する。

次に、上記HC吸着層に積層されている $H_2$ 生成・ $NO_x$ 浄化触媒層は、後述するHC・CO改質反応により、脱離HCから $H_2$ を生成し、更に、内燃機関の定常運転時に排出されるHC及び／又はCOからも $H_2$ を生成することができる。

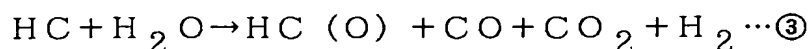
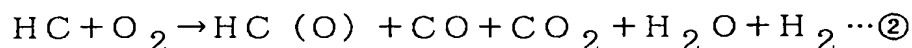
これらの生成された $H_2$ は、 $NO_x$ 還元剤として排ガス中の $NO_x$ とよく反応する。

このとき、 $H_2$ 生成・ $NO_x$ 浄化触媒層に含まれる $NO_x$ 浄化触媒成分は、温度が上昇しておらず十分に活性化してはいないが、 $H_2$ と $NO_x$ との反応性が高いため、エンジン始動直後から酸素過剰雰囲気気の運転制御に到達するまでの触媒

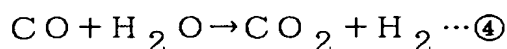
暖機過程中に排出されるNO<sub>x</sub>を効率よく浄化することができると推察される。

【0020】

また、上記H<sub>2</sub>生成・NO<sub>x</sub>浄化触媒層で行われる上記HC・CO改質反応は、一般的には、HCの改質反応とCO水蒸気改質反応に分けることができ、このHC改質反応は、次式②及び③



(式中のHC(O)は改質反応後のHCを示す)で表され、また上記CO水蒸気改質反応は、次式④



で表され则认为られている。

【0021】

上記HC・CO改質反応によりH<sub>2</sub>を生成させるに際し、上記H<sub>2</sub>生成・NO<sub>x</sub>浄化触媒層は、上記HC吸着層上に積層される。この層は、HCを改質してH<sub>2</sub>を生成するHC改質成分とCOを水蒸気改質してH<sub>2</sub>を生成するCO改質成分とが混合されて一つの層を形成し、又はHC改質成分を含むHC改質成分層と、CO改質成分を含むCO水蒸気改質層とが積層されている多層を形成するが、特に、HC改質成分層の上にCO水蒸気改質成分層を積層した構造を採ることが好ましい。

図1に示したように、エンジン始動直後に上記HC吸着層に吸着され、触媒暖機過程で上記HC吸着層から放出されたHCは、まず、上記HC改質成分層で部分酸化物、HC(O)、CO及びH<sub>2</sub>に改質され、更に上記CO水蒸気改質成分層でCOがH<sub>2</sub>に変成される。

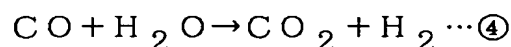
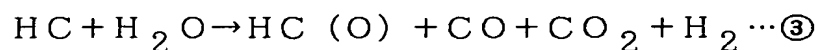
このような構造を採ることにより、上述の如く触媒暖機過程中においても、排気ガス中に含まれるHC及びCOを改質しH<sub>2</sub>を生成できるので、酸素過剰運転領域においても、H<sub>2</sub>を供給し、触媒暖機後もNO<sub>x</sub>を浄化处理できる。

なお、HCがHC改質反応、CO水蒸気改質反応の順で変成されればよいので、上記HC改質成分層と上記CO水蒸気改質成分層が排気ガス流路に沿ってタンデム配置を採ってもよく、上記多層構造に特に限定されるものではない。

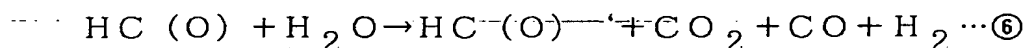
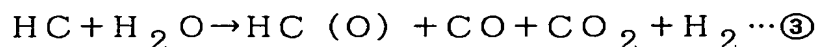
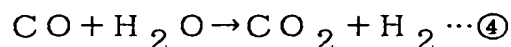
## 【 0 0 2 2 】

更に、HCを改質しH<sub>2</sub>を生成するためには、上記HC改質成分層にPdを担持したセリウム酸化物を含有させることが好ましく、COを水蒸気改質してH<sub>2</sub>を生成するためには、上記CO水蒸気改質成分層にRhを担持したジルコニウム酸化物を含有させることが好ましい。

これらの貴金属や酸化物を含有させることにより、排ガスを本発明の排ガス浄化用触媒内に通過させた場合、上記HC改質成分層においては、主に次式③～⑤



の反応が起こり、上記CO水蒸気改質成分層においては、主に次式③、④及び⑥



の反応が起こり、H<sub>2</sub>が生成されるとともに排ガス成分、特にHCとCOが浄化される。

## 【 0 0 2 3 】

更にまた、上記H<sub>2</sub>生成・NO<sub>x</sub>浄化触媒層が上述のようなH<sub>2</sub>生成触媒成分だけではなく、NO<sub>x</sub>浄化触媒成分をも含むことにより、1つの触媒でNO<sub>x</sub>還元剤であるH<sub>2</sub>を生成するとともに、NO<sub>x</sub>を効率よく浄化することができる。

## 【 0 0 2 4 】

更に、エンジン暖機過程終了後においても、排ガス中のHC、COからH<sub>2</sub>を有意に生成させるために、本発明の排気ガス浄化用触媒は、上流側の上記H<sub>2</sub>生成触媒の一部、即ち該触媒入口側部分が、Pdを担持したアルミナを含有する触媒層を含むことが好ましい。

例えば、本発明の排気ガス浄化用触媒の好適な一形態として、触媒入口側には上記HC吸着触媒層の上にPd担持アルミナを含有するHC部分酸化触媒が積層されており、その下流側には上記HC吸着層の上にPd担持セリウム酸化物を含有するHC改質成分層とRh担持ジルコニウム酸化物を含有するCO水蒸気改質

成分層とが積層されている構造が挙げられる。

図 2 に、上記構造を示すが、本発明の排ガス浄化用触媒は特にこれに限定されるものではない。

【 0 0 2 5 】

また、図 2 に示したように、触媒暖機後においては、上記該触媒入口側部分に配置した Pd を担持したアルミナを含有する触媒層で、部分酸化反応により排気ガス中に含まれる HC が HC (O) ・ CO に変成され、次に、上記 HC 改質成分層で HC (O) の改質反応により H<sub>2</sub> 生成が促進され、次いで上記 CO 水蒸気改質成分層で水蒸気改質反応により CO と H<sub>2</sub>O から CO<sub>2</sub> と H<sub>2</sub> が生成されていると推察される。

従って、本発明においては、上述の触媒暖機過程に引き続いて、触媒暖機後も H<sub>2</sub> を供給でき、酸素過剰雰囲気下であっても NO<sub>x</sub> を還元浄化できると考えられる。

【 0 0 2 6 】

このように、本発明の排気ガス浄化用触媒においては、NO<sub>x</sub> 浄化に用いる還元成分として、従来から主として用いられていた HC 及び CO の代わりに又はこれに加えて H<sub>2</sub> を用いることができるが、更に、NO<sub>x</sub> 浄化するときの触媒入口の排気ガスは、H<sub>2</sub> 量 / 全還元成分量  $\geq 0.3$  で表されるガス組成を満足することが好ましい。

かかるガス組成を満足すれば、排気ガス中の H<sub>2</sub> 濃度が高くなるので、更に高い NO<sub>x</sub> 浄化性能を得ることができる。

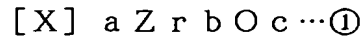
【 0 0 2 7 】

即ち、従来、自動車エンジンからの排気ガスや排ガス触媒を用いた場合の排ガス中の H<sub>2</sub> 比率は H<sub>2</sub> 量 / 全還元成分量  $< 0.3$  であり、H<sub>2</sub> の比率が低く、H<sub>2</sub> を還元成分として有効利用することが不可能であったが、本発明ではこの比率を増大し、H<sub>2</sub> を有効利用しているのである。

なお、上記排ガス組成は、H<sub>2</sub> 量 / 全還元成分量  $\geq 0.3$  を満足すれば十分であるが、H<sub>2</sub> 量 / 全還元成分量  $\geq 0.5$  とすることが更に好ましい。

【 0 0 2 8 】

また、上記CO水蒸気改質成分層において、上記Rhの酸化状態をCO水蒸気改質反応に適した状態に維持するために、上記Rh担持ジルコニウム酸化物がアルカリ土類金属を含有して成ることが好ましく、その組成は、次式①



で表される。

上記式①のXは、Mg、Ca、Sr又はBa及びこれらの任意の組み合わせに係る元素を示し、aは、該元素の原子比率、bは、Zrの原子比率、cは、該元素及びZrの原子価を満足するのに必要な酸素原子数を示し、また、 $a = 0.01 \sim 0.5$ 、 $b = 0.5 \sim 0.99$ 、 $a + b = 1$ を満たす。

上記アルカリ土類金属を含有させれば、初期から耐久後まで高い触媒活性を得ることができる。

#### 【0029】

更に、上記HC吸着層、上記H<sub>2</sub>生成・NO<sub>x</sub>浄化触媒層又は上記Pdを担持したアルミナを含有する触媒層及びこれらの任意の組み合わせに係る触媒層は、NO<sub>x</sub>浄化触媒成分を含有することが好ましい。

即ち、上記HC吸着層、HC改質成分層、CO水蒸気改質成分層及び該触媒入口側部分に配置されたPdを担持したアルミナを含有する触媒層のいずれにもNO<sub>x</sub>浄化触媒成分であるPd、PtやRh等を含有させることができる。

NO<sub>x</sub>浄化触媒成分を含有させることによって、触媒暖機過程でH<sub>2</sub>を生成させると同時に、触媒暖機過程で排出されるNO<sub>x</sub>を効率よく浄化することができ、更には、触媒暖機後も酸素過剰雰囲気下での運転制御時に排出されるNO<sub>x</sub>を効率よく浄化することができる。

なお、上述のように各触媒層にNO<sub>x</sub>浄化触媒成分を含有させるだけでなく、上記H<sub>2</sub>生成・NO<sub>x</sub>浄化触媒層の上に更にNO<sub>x</sub>浄化触媒層を積層してもよいし、各触媒層にNO<sub>x</sub>浄化触媒成分を含有させずにNO<sub>x</sub>浄化触媒層を積層してもよい。更には、排ガス流路上流側に本発明の排ガス浄化用触媒を、下流側にNO<sub>x</sub>浄化用触媒をタンデム配置してもかまわない。

#### 【0030】

また特に、上記HC吸着層、HC改質成分層、CO水蒸気改質成分層又は上記

触媒入口側部分に配置されているPdを担持したアルミナを含有する触媒層及びこれらの任意の組み合わせに係る触媒層は、Pd、Pt、Rh、アルミナ、アルカリ金属又はアルカリ土類金属及びこれらの任意の組み合わせに係るNO<sub>x</sub>浄化触媒成分を含有することができる。

これらのNO<sub>x</sub>浄化成分を含有することによって、エンジン始動直後から酸素過剰雰囲気下の定常運転制御時まで、エンジンから排出されるNO<sub>x</sub>を効率よく浄化できる。

なお、上記アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属としては、カリウム(K)、セシウム(Ce)、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)又はバリウム(Ba)及びこれらの任意の組み合わせに係る金属を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

#### 【0031】

更に、上記各触媒層全体における上記アルカリ金属及びアルカリ土類金属含有量が、本発明の排ガス浄化用触媒における該金属含有総量の80重量%以上になると、コールドリーン域において排出されるNO<sub>x</sub>を吸収できるが、80重量%未満になると、十分なNO<sub>x</sub>吸収能が得られない。

また、上記各触媒層全体がアルカリ金属及びアルカリ土類金属の総量の80重量%以上を含有するためには、アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属が、不溶性の化合物及び／又は難溶性の化合物であることが好ましい。

#### 【0032】

また、上記HC吸着層で使用するゼオライトは、公知のゼオライトの中から適宜選択して使用することができるが、特に、常温から比較的高い温度で、しかも、水存在雰囲気下であっても十分なHC吸着能を有し、且つ、高い耐久性を有するものを選択することが好ましい。

このようなゼオライトとしては、代表的に、Si/2Al比が10～500のH型β-ゼオライトが挙げられるが、特にこれに限定されるものではない。

Si/2Al比が10未満のゼオライトでは、排ガス中に共存する水分の吸着阻害が大きいため、有効にHCを吸着することができず、Si/2Al比が500を超えるゼオライトでは、HC吸着能が低下してしまうことがある。

## 【 0 0 3 3 】

更に、エンジンから排出される排ガス成分に合わせて、細孔径や細孔構造の異なる M F I、Y 型、U S Y 又はモルデナイト及びこれらの任意の組み合わせに係るゼオライトを選択して、上記 H 型  $\beta$  - ゼオライトに混合して用いれば、排ガス中の H C を効率よく吸着することができる。

## 【 0 0 3 4 】

なお、上記 H 型  $\beta$  - ゼオライトでも十分な H C 吸着能を有するが、上記各種ゼオライトに、P d、M g、C a、ストロンチウム (S r)、B a、銀 (A g)、イットリウム (Y)、L a、C e、ネオジム (N d)、リン (P)、ホウ素 (B) 又はジルコニウム (Z r) 及びこれらの任意の組み合わせに係る元素を、イオン交換法、含浸法及び浸漬法等の通常の方法を用いて担持することにより、H C 吸着性能や H C 脱離抑制能を更に向上することができる。

## 【 0 0 3 5 】

また、本発明の排気ガス浄化用触媒の上記一体構造型触媒担体には、例えばハニカム担体があり、ハニカム材料としては、一般にセラミック等のコーージェライト質のものが多く用いられる。しかし、これに限られず、フェライト系ステンレス等の金属材料から成るハニカム材料を用いてもよく、更には触媒成分粉末そのものをハニカム形状に成形してもよい。

## 【 0 0 3 6 】

## 【実施例】

以下、本発明を実施例及び比較例により更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

## 【 0 0 3 7 】

## [H C 改質成分層の触媒粉末の調製]

硝酸 P d 水溶液をセリウム酸化物 ( $C e O_2$ ) 粉末に含浸し、乾燥・焼成して P d 担持セリウム酸化物粉末 A を得た。この粉末の P d 担持濃度は 1 0 % であった。

また、 $C e O_2$  の代わりに、 $Z r_{0.1} C e_{0.9} O_2$  とした以外は、粉末 A と同様の操作を繰り返して得た粉末を、粉末 B とし、 $Z r_{0.2} C e_{0.8} O_2$



としたものを粉末C、 $Zr_{0.5}Ce_{0.5}O_2$ としたものを粉末D、 $Zr_{0.9}Ce_{0.1}O_2$ としたものを粉末Eとした。

更に、Pd担持濃度を5%とした以外は、粉末Aと同様の操作を繰り返して得た粉末を粉末Fとした。

### 【0038】

#### [CO水蒸気改質成分層の触媒粉末の調製]

硝酸Rh水溶液を $Ca_{0.2}Zr_{0.8}O_2$ 粉末に含浸し、乾燥・焼成してRh担持ジルコニウム酸化物粉末Gを得た。この粉末のRh担持濃度は6%であった。

また、 $Ca_{0.2}Zr_{0.8}O_2$ の代わりに、 $Mg_{0.1}Zr_{0.9}O_2$ とした以外は、粉末Gと同様の操作を繰り返して得た粉末を粉末Hとし、 $Ba_{0.1}Zr_{0.9}O_2$ としたものを粉末I、 $Sr_{0.2}Zr_{0.8}O_2$ としたものを粉末J、 $Ca_{0.1}Mg_{0.1}Zr_{0.8}O_2$ としたものを粉末K、 $Ca_{0.1}Ba_{0.05}Mg_{0.05}Zr_{0.8}O_2$ としたものを粉末L、 $Ca_{0.01}Zr_{0.99}O_2$ としたものを粉末M、 $Ca_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ としたものを粉末Nとした。

### 【0039】

#### [Pdを担持したアルミナを含有する触媒層の触媒粉末の調製]

硝酸Pd水溶液を活性アルミナ( $Al_2O_3$ )粉末に含浸し、乾燥・焼成してPd担持アルミナ粉末Oを得た。この粉末のPd担持濃度は15%であった。

また、 $Al_2O_3$ の代わりに、Ceを3%含有する $Al_2O_3$ とした以外は、粉末Oと同様の操作を繰り返して得た粉末を粉末Pとし、Zrを3%含有する $Al_2O_3$ としたものを粉末Q、Laを3%含有する $Al_2O_3$ としたものを粉末R、Zrを10%含有する $Al_2O_3$ としたものを粉末Sとした。

### 【0040】

#### [NOx浄化触媒成分を含有する触媒粉末の調製]

硝酸Pd水溶液を、 $Al_2O_3$ 粉末に含浸し、乾燥・焼成してPd担持アルミナ粉末Tを得た。この粉末TのPd担持濃度は8%であった。

ジニトロジアンミンPt酸水溶液を、 $Al_2O_3$ 粉末に含浸し、乾燥・焼成し

て P t 担持アルミナ粉末 U を得た。この粉末 U の P t 担持濃度は 6 % であった。

硝酸 R h 水溶液を、 $Al_2O_3$  粉末に含浸し、乾燥・焼成して R h 担持アルミナ粉末 V を得た。この粉末 V の R h 担持濃度は 4 % であった。

#### 【 0 0 4 1 】

##### 〔触媒調製 1〕

$\beta$ -ゼオライト ( $Si/2Al = 2.5$ ) 900 g とシリカゾル 100 g と純水 1000 g を混合粉砕してスラリーとし、コージェライト質モノリス担体 (900 セル/4 ミル、1.3 L) に付着させ、乾燥・焼成したのち、ゼオライトコート量 100 g/L のゼオライト触媒を得た。

次いで、粉末 A 706 g と硝酸性アルミナバインダー 12 g と純水 800 g とを混合粉砕してスラリーとし、ゼオライト触媒に付着させ、乾燥・焼成し、ゼオライト触媒に 72 g/L をコートした触媒 A を得た。この触媒 A の P d 担持量は、7.06 g/L であった。

更に、粉末 G 588 g と硝酸性アルミナバインダー 12 g と純水 600 g とを混合粉砕してスラリーとし、触媒 A に付着させ、乾燥・焼成し、触媒 A に 60 g/L をコートした触媒 A G 1 を得た。この触媒 A G 1 の R h 担持量は、3.53 g/L であった。触媒 A G 1 は、図 3 に示す三層構造とした。

また、 $\beta$ -ゼオライト ( $Si/2Al = 2.5$ ) の代わりに表 2 に示した H C 吸着材を用いて、同様の操作を繰り返し、触媒 A G 2 ~ 7 を得た。

#### 【 0 0 4 2 】

##### 〔触媒調製 2〕

粉末 B 706 g と硝酸性アルミナバインダー 14 g と純水 800 g を混合粉砕してスラリーとし、触媒調整 1 と同様の操作を繰り返して調製したゼオライト触媒に付着させ、乾燥・焼成し、ゼオライト触媒に 72 g/L をコートした触媒 B を得た。この触媒 B の P d 担持量は、7.06 g/L であった。

次に、粉末 G 588 g と硝酸性アルミナバインダー 12 g と純水 600 g を混合粉砕してスラリーとし、触媒 B に付着させ、乾燥・焼成し、触媒 B に 60 g/L をコートした触媒 B G を得た。この触媒 B G の R h 担持量は、3.53 g/L であった。触媒 B G は、図 3 に示す三層構造とした。

また、粉末Bの代わりに粉末C～Fを用いて、同様の操作を繰り返して、触媒CG、DG、EG、FGを得た。

## 【0043】

## [触媒調製3]

$\beta$ -ゼオライト ( $\text{Si}/2\text{Al}=25$ ) の代わりに表2に示したHC吸着材とした以外は、触媒調整1と同様の操作を繰り返し、ゼオライト触媒を得た。

次に、粉末B 706 gと粉末A 706 gと硝酸性アルミナバインダー 28 gと純水 1500 gを混合粉碎してスラリーとし、ゼオライト触媒に付着させ、乾燥・焼成し、ゼオライト触媒に 144 g/Lをコートした触媒BAを得た。この触媒BAのPd担持量は、14.12 g/Lであった。

更に、粉末H 588 gと硝酸性アルミナバインダー 12 gと純水 600 gとを混合粉碎してスラリーとし、触媒BAに付着させ、乾燥・焼成し、触媒BAに 60 g/Lをコートした触媒BAHを得た。この触媒BAHのRh担持量は、3.53 g/Lであった。触媒BAHは、図3に示す三層構造とした。

また、粉末Hの代わりに粉末I～Nを用いて、同様の操作を繰り返して、触媒BAI、BAJ、BAK、BAL、BAM、BANを得た。

## 【0044】

## [触媒調製4]

$\beta$ -ゼオライト ( $\text{Si}/2\text{Al}=25$ ) 900 gとシリカゾル 100 gと純水 1000 gを混合粉碎してスラリーとし、コージェライト質モノリス担体 (900セル/4ミル、1.3 L) に付着させ、乾燥・焼成したのち、ゼオライトコート量 50 g/Lのゼオライト触媒を得た。

これに、粉末O 471 gと硝酸性アルミナバインダー 9 gと純水 500 gとを混合粉碎してスラリーとし、ゼオライト触媒の排気ガス入口側の 1/4 部分に付着させ、乾燥・焼成し、ゼオライト触媒に 48 g/Lをコートした触媒O1を得た。この触媒O1のPd担持量は、7.06 g/Lであった。

次いで、粉末B 706 gと粉末A 706 gと硝酸性アルミナバインダー 28 gと純水 1000 gとを混合粉碎してスラリーとし、触媒O1をコートしていない 3/4 部分に付着させ、乾燥・焼成し、144 g/Lをコートした触媒OBAを

得た。この触媒 O B A の総 P d 担持量は、21.18 g/L であった。

更に、粉末 L 588 g と硝酸性アルミナバインダー 12 g と純水 600 g とを混合粉碎してスラリーとし、触媒 O 1 をコートしていない 3/4 部分に付着させ、乾燥・焼成し、触媒 O B A に 60 g/L をコートした触媒 O B A L を得た。この触媒 O B A L の R h 担持量は、3.53 g/L であった。触媒 O B A L は、図 4 に示す構造とした。

また、 $\beta$ -ゼオライト (S i / 2 A l = 25) の代わりに表 2 に示す H C 吸着材を用いてゼオライトコート量 50 g/L のゼオライト触媒を作成し、粉末 O の代わりに粉末 P ~ S を、粉末 A の代わりに粉末 B ~ F を、粉末 L の代わりに粉末 G ~ K を用いて、同様の操作を繰り返して、触媒 P B B K、Q B C J、R B D I、S B E H、O B F G を得た。

#### 【 0 0 4 5 】

##### 〔触媒調製 5〕

粉末 B 706 g と硝酸性アルミナバインダー 14 g と純水 1000 g とを混合粉碎してスラリーとし、触媒調製 4 と同様の操作を繰り返して得たゼオライト触媒に付着させ、乾燥・焼成し、72 g/L をコートした触媒 B 2 を得た。この触媒 B 2 の P d 担持量は、7.06 g/L であった。

次いで、粉末 G 588 g と硝酸性アルミナバインダー 12 g と純水 600 g とを混合粉碎してスラリーとし、触媒 B 2 に付着させ、乾燥・焼成し、触媒 B 2 に 60 g/L をコートした触媒 B G を得た。この触媒 B G の R h 担持量は、3.53 g/L であった。

更に、粉末 T 618 g と、粉末 U 530 g と、粉末 V 88 g と、水酸化ナトリウムを  $N a_2 O$  換算で 20 g と、酢酸バリウムを  $B a O$  換算で 20 g と、硝酸性アルミナバインダー 14 g と、純水 1500 g とを混合粉碎してスラリーとし、触媒 B G に付着させ、乾燥・焼成し、触媒 B G に 147 g/L をコートした触媒 B G N 1 を得た。この触媒 B G N <sub>1</sub> の P d 担持量は 12.0 g/L、P t 担持量は 3.18 g/L、R h 担持量は、3.88 g/L であった。触媒 B G N 1 は、図 5 に示す構造とした。

#### 【 0 0 4 6 】

〔NO<sub>x</sub>浄化用触媒の調製〕

粉末T618gと、粉末U530gと、粉末V88gと、水酸化ナトリウムをNa<sub>2</sub>O換算で20gと、酢酸バリウムをBaO換算で20gと、硝酸性アルミナバインダー14gと、純水1500gとを混合粉碎してスラリーとし、コーゼライト質モノリス担体（400セル／6ミル、1.3L）に付着させ、乾燥・焼成し、147g／Lをコートした触媒N1を得た。この触媒N1のPd担持量は4.94g／L、Pt担持量は3.18g／L、Rh担持量は、0.35g／Lであった。触媒N1は、単層構造とした。

また、水酸化ナトリウムの代わりに酢酸マグネシウムを用い、同様の操作を繰り返して、MgOとして10g／L、BaOとして10g／Lを担持した触媒を触媒N2を得た。

【0047】

## 〔三元触媒の調製〕

粉末T565gと、粉末F226gと、酢酸バリウムをBaO換算で10gと、硝酸性アルミナバインダー9gと、純水1000gとを混合粉碎してスラリーとし、コーゼライト質モノリス担体（900セル／2ミル、1.3L）に付着させ、乾燥・焼成し、90g／Lをコートした触媒T0を得た。

更に、粉末V128gと、Ce<sub>0.2</sub>Zr<sub>0.8</sub>O<sub>2</sub>粉末200gと、硝酸性アルミナバインダー12gと、純水500gとを混合粉碎してスラリーとし、触媒T0に付着させ、乾燥・焼成し、触媒T0に34g／Lをコートした二層構造の触媒T1を得た。この触媒T1のPd担持量は5.65g／L、Rh担持量は、0.51g／Lであった。

【0048】

## 〔触媒仕様〕

表1に、上記各触媒粉末の主な触媒成分等を示し、また表2に、上記各触媒調製により作成した触媒の仕様を示した。

【0049】

【表 1】

触媒粉末	担持貴金属種		担持濃度	担持基材
	(一)	(%)		
A	Pd	10.0	CeO <sub>2</sub>	
B	Pd	10.0	Zr <sub>0.1</sub> Ce <sub>0.9</sub> O <sub>2</sub>	
C	Pd	10.0	Zr <sub>0.2</sub> Ce <sub>0.8</sub> O <sub>2</sub>	
D	Pd	10.0	Zr <sub>0.5</sub> Ce <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub>	
E	Pd	10.0	Zr <sub>0.9</sub> Ce <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub>	
F	Pd	5.0	CeO <sub>2</sub>	
G	Rh	6.0	Ca <sub>0.2</sub> Zr <sub>0.8</sub> O <sub>2</sub>	
H	Rh	6.0	Mg <sub>0.1</sub> Zr <sub>0.9</sub> O <sub>2</sub>	
I	Rh	6.0	Ba <sub>0.1</sub> Zr <sub>0.9</sub> O <sub>2</sub>	
J	Rh	6.0	Sr <sub>0.2</sub> Zr <sub>0.8</sub> O <sub>2</sub>	
K	Rh	6.0	Ca <sub>0.1</sub> Mg <sub>0.1</sub> Zr <sub>0.8</sub> O <sub>2</sub>	
L	Rh	6.0	Ca <sub>0.1</sub> Ba <sub>0.05</sub> Mg <sub>0.05</sub> Zr <sub>0.8</sub> O <sub>2</sub>	
M	Rh	6.0	Ca <sub>0.01</sub> Zr <sub>0.99</sub> O <sub>2</sub>	
N	Rh	6.0	Ca <sub>0.5</sub> Zr <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub>	
O	Pd	15.0	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
P	Pd	15.0	Ce3%-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
Q	Pd	15.0	Zr3%-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
R	Pd	15.0	La3%-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
S	Pd	15.0	Zr10%-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
T	Pd	8.0	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
U	Pt	6.0	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
V	Rh	4.0	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	

【0 0 5 0】

【表 2】

触媒	触媒構造	貴金属担持量(g/L)				(g/L) アルカリ	(g/L) アルカリ土類	HC吸着材層	第一層	第二層	第三層
		Pd	Pt	Rh	Rh						
AG1	図3	706	—	—	353	—	—	$\beta$ (Si/2Al=25)	A	G	—
AG2	図3	706	—	—	353	—	—	$\beta$ (Si/2Al=15)	A	G	—
AG3	図3	706	—	—	353	—	—	$\beta$ (Si/2Al=300)	A	G	—
AG4	図3	706	—	—	353	—	—	$\beta$ (=25)+ZSM5(30)	A	G	—
AG5	図3	706	—	—	353	—	—	$\beta$ (=25)+USY(=15)	A	G	—
AG6	図3	706	—	—	353	—	—	AgP- $\beta$ (=25)	A	G	—
AG7	図3	706	—	—	353	—	—	Pd- $\beta$ (=25)	A	G	—
BG	図3	706	—	—	353	—	—	$\beta$ (=25)	B	G	—
CG	図3	706	—	—	353	—	—	$\beta$ (=25)	C	G	—
DG	図3	706	—	—	353	—	—	$\beta$ (=25)	D	G	—
EG	図3	706	—	—	353	—	—	$\beta$ (=25)	E	G	—
FG	図3	706	—	—	353	—	—	$\beta$ (=25)	F	G	—
BAH	図3	1412	—	—	353	—	—	$\beta$ (=25)	B+A	H	—
BAI	図3	1412	—	—	353	—	—	$\beta$ (=25)	B+A	I	—
BAJ	図3	1412	—	—	353	—	—	$\beta$ (=25)	B+A	J	—
BAK	図3	1412	—	—	353	—	—	$\beta$ +ZSM5	B+A	K	—
BAL	図3	1412	—	—	353	—	—	$\beta$ +USY	B+A	L	—
BAM	図3	1412	—	—	353	—	—	AgP- $\beta$	B+A	M	—
BAN	図3	1412	—	—	353	—	—	Pd- $\beta$	B+A	N	—
OBAL	図4	2118	—	—	353	—	—	$\beta$	O	B+A	L
PBBK	図4	2118	—	—	353	—	—	$\beta$	P	2×B	K
QBCJ	図4	2118	—	—	353	—	—	$\beta$ +ZSM5	G	B+C	J
RBDI	図4	2118	—	—	353	—	—	$\beta$ +USY	R	B+D	I
SBEH	図4	2118	—	—	353	—	—	AgP- $\beta$	S	B+E	H
OBFG	図4	2118	—	—	353	—	—	Pd- $\beta$	O	B+F	G
BGN1	図5	120	3.18	3.88	—	(Na <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	(BaO) <sub>20</sub>	$\beta$	B	G	T+U+V
N1	単一層	4.94	3.18	0.35	—	(Na <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	(BaO) <sub>20</sub>				
N2	単一層	4.94	3.18	0.35	—	(MgO) <sub>10</sub>	(BaO) <sub>10</sub>				
T1	単一層	5.65	—	0.51	—	—	(BaO) <sub>10</sub>				

## 【 0 0 5 1 】

## ＜各触媒の性能評価＞

性能評価は車両評価を行い、北米でのテストモードであるFTP-75モード（LA-4）にて走行した時の各排気ガス成分の排出量の測定を行った。本性能評価に用いた排気ガス浄化システムの構成を図6に示す。該システムは、触媒1及び2、エンジン10、燃料噴射装置11、O<sub>2</sub>センサー12、ECU13から成る。

車両には排ガス流路上流側の触媒1に表3に示した触媒を配置し、その下流側の触媒2に上記NO<sub>x</sub>浄化用触媒であるN1又はN2を配置し、実施例1～30及び比較例1とした。

排気ガスを上記システムにより浄化し、HC、CO及びNO<sub>x</sub>の残存率を次式⑦

$$\text{残存率} = \{ 1 - (\text{NO}_x \text{ 浄化触媒出口の排出ガス中のHC、CO、NO}_x \text{ 排出量}) / (\text{エンジンアウトの排出ガス中のHC、CO、NO}_x \text{ 排出量}) \} \times 100 (\%) \dots \text{⑦}$$

（上記排出ガス中のHC、CO、NO<sub>x</sub>排出量は、上記の車両評価モードを走行したときの排出量を示す）

で表される計算式で調べた。

また、表3は、上記の車両評価モードで走行する場合のスタート直後の走行部分、具体的にはFTP-75モードのスタート後、約200秒までの走行部分を除いた部分のNO<sub>x</sub>、HCの各成分の平均濃度を用いて計算した値である。また、HC濃度も同様にして平均濃度を用いて計算した。スタート直後の走行部分を除いたのは、エンジンスタート直後に未燃焼のHCが排出され、HC濃度が高くなってしまい、正しく評価できないからである。

なお、性能評価は、以下に示す条件で行った。

## 【 0 0 5 2 】

## （耐久条件）

エンジン排気量	3 0 0 0 c c
燃料	日石ダッシュガソリン (P b = 0 m g / u s g、



S = 3 0 p p m 以下)

触媒入口ガス温度 6 5 0 °C

耐久時間 5 0 時間

【 0 0 5 3 】

(性能評価条件)

触媒容量 触媒 1 : 本発明の触媒 1 . 3 L

触媒 2 : N O x 浄化触媒 1 . 3 L

評価車両 日産自動車株式会社製 直噴 1 . 8 L エンジン

【 0 0 5 4 】

得られた結果を表 3 に示した。

【 0 0 5 5 】

【表 3】

	搭載 位置		残存率 (%)		
	1 触媒	2 触媒	HC	CO	NOx
実施例1	AG1	N1	1.3	1.9	2.4
実施例2	AG2	N1	1.2	1.8	2.2
実施例3	AG3	N1	1.1	1.7	2.1
実施例4	AG4	N1	1.1	1.8	1.9
実施例5	AG5	N1	1.2	1.8	2.0
実施例6	AG6	N1	1.2	1.7	2.0
実施例7	AG7	N1	1.2	1.8	2.1
実施例8	BG	N1	1.2	1.7	1.9
実施例9	CG	N1	1.3	1.6	2.1
実施例10	DG	N1	1.3	1.6	2.2
実施例11	EG	N1	1.2	1.7	2.0
実施例12	FG	N1	1.2	1.8	2.1
実施例13	BAH	N1	1.1	1.9	1.9
実施例14	BAI	N1	1.1	1.8	1.9
実施例15	BAJ	N1	1.1	1.8	2.0
実施例16	BAK	N1	1.2	1.8	2.0
実施例17	BAL	N1	1.1	1.9	2.1
実施例18	BAM	N1	1.2	1.8	2.1
実施例19	BAN	N1	1.3	1.8	2.2
実施例20	OBAL	N1	1.4	2.0	2.2
実施例21	PBBK	N1	1.2	1.8	2.1
実施例22	QBCJ	N1	1.1	1.9	1.9
実施例23	RBDI	N1	1.1	1.8	1.9
実施例24	SBEH	N1	1.1	1.8	2.0
実施例25	OBFG	N1	1.2	1.8	2.0
実施例26	BGN1	N1	1.3	2.4	2.2
実施例27	AG1	N2	1.2	1.7	2.0
実施例28	BG1	N2	1.3	1.6	2.1
実施例29	BAH	N2	1.2	1.7	2.1
実施例30	OBFG	N2	1.1	1.8	2.0
比較例1	T1	N1	4.2	7.1	7.3

【 0 0 5 6 】

【発明の効果】

以上、説明したように、本発明によれば、特定のHC改質処理とCO水蒸気改質処理等を行ってH<sub>2</sub>を生成し、このH<sub>2</sub>をNO<sub>x</sub>還元剤とすることにより、酸素過剰雰囲気下において、H<sub>2</sub>を還元剤としてNO<sub>x</sub>を高効率で浄化し、且つ、未浄化で排出されていたHC、CO成分、特にエンジン始動後の低温域でのHCを著しく低減し、しかも燃費向上効果の高い排気ガス浄化用触媒を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の排気ガス浄化用触媒の一例を示す横断面図である。

【図 2】

本発明の排気ガス浄化用触媒の他の例を示す縦断面図である。

【図 3】

本発明の排気ガス浄化用触媒の他の例を示す縦断面図である。

【図 4】

本発明の排気ガス浄化用触媒の他の例を示す縦断面図である。

【図 5】

本発明の排気ガス浄化用触媒の他の例を示す縦断面図である。

【図 6】

排気ガス浄化用触媒を用いたシステムを示すシステム構成図である。

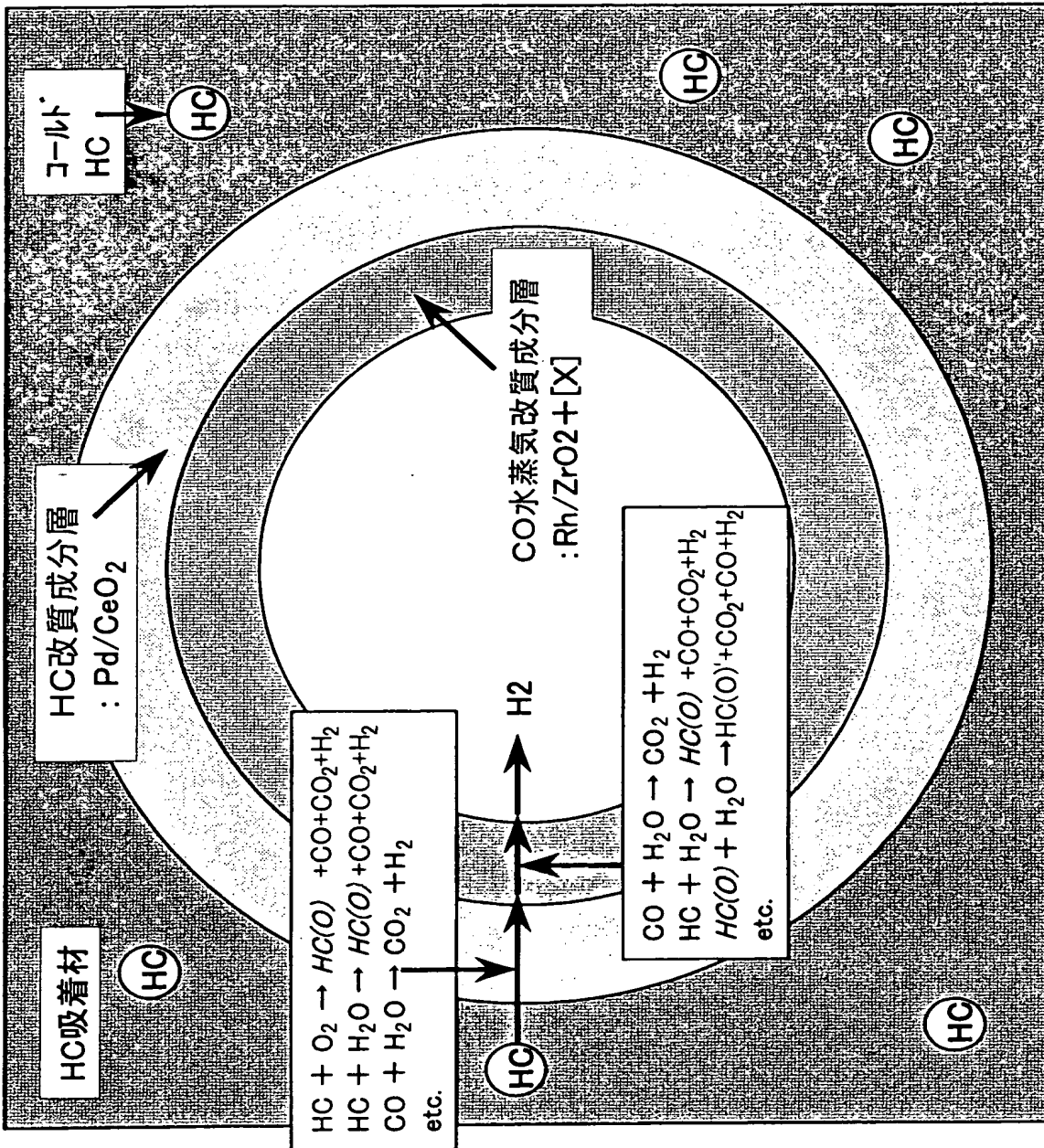
【符号の説明】

- 1     触媒
- 2     触媒
- 1 0   エンジン
- 1 1   燃料噴射装置
- 1 2   O<sub>2</sub> センサー
- 1 3   ECU

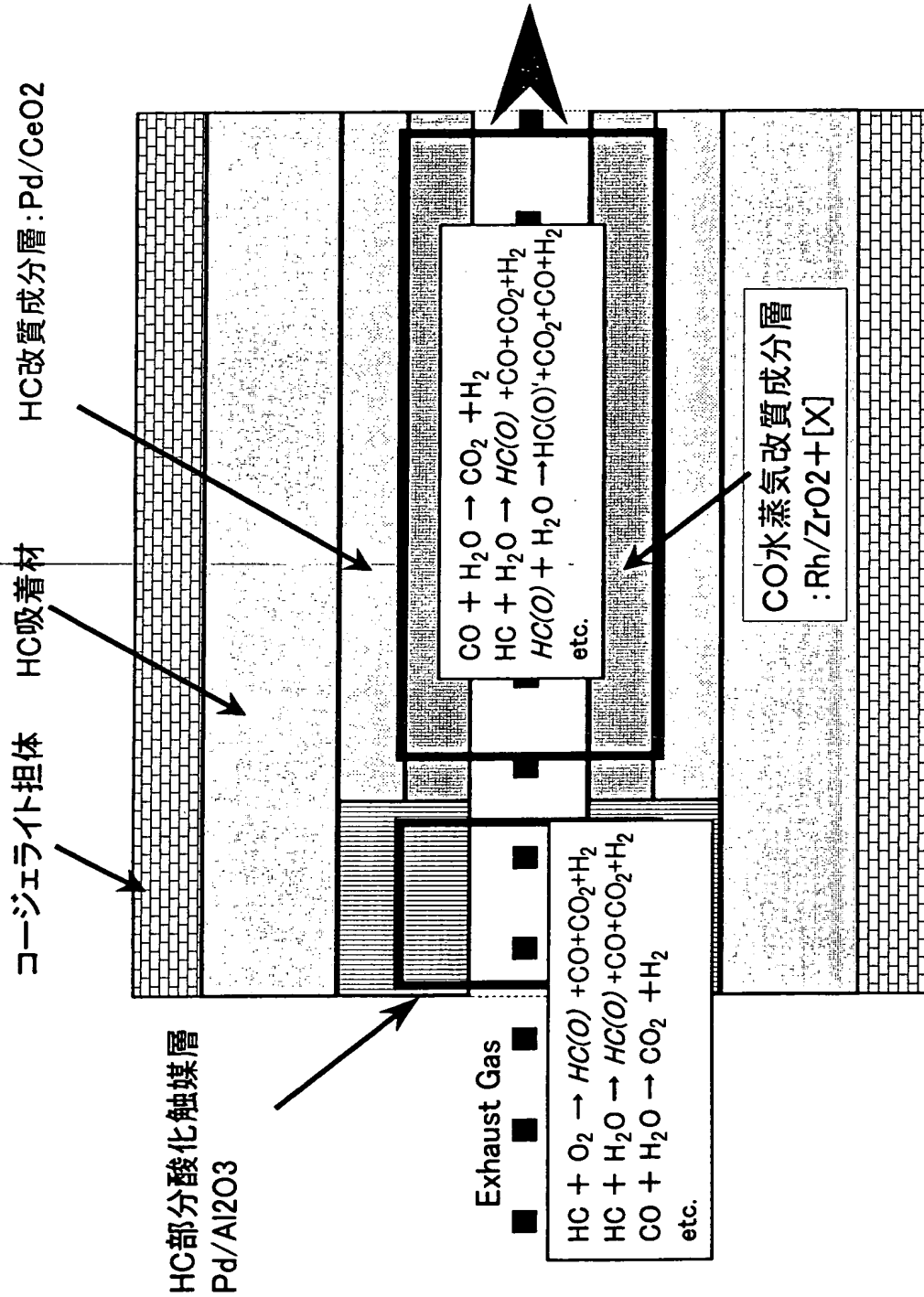
【書類名】

図面

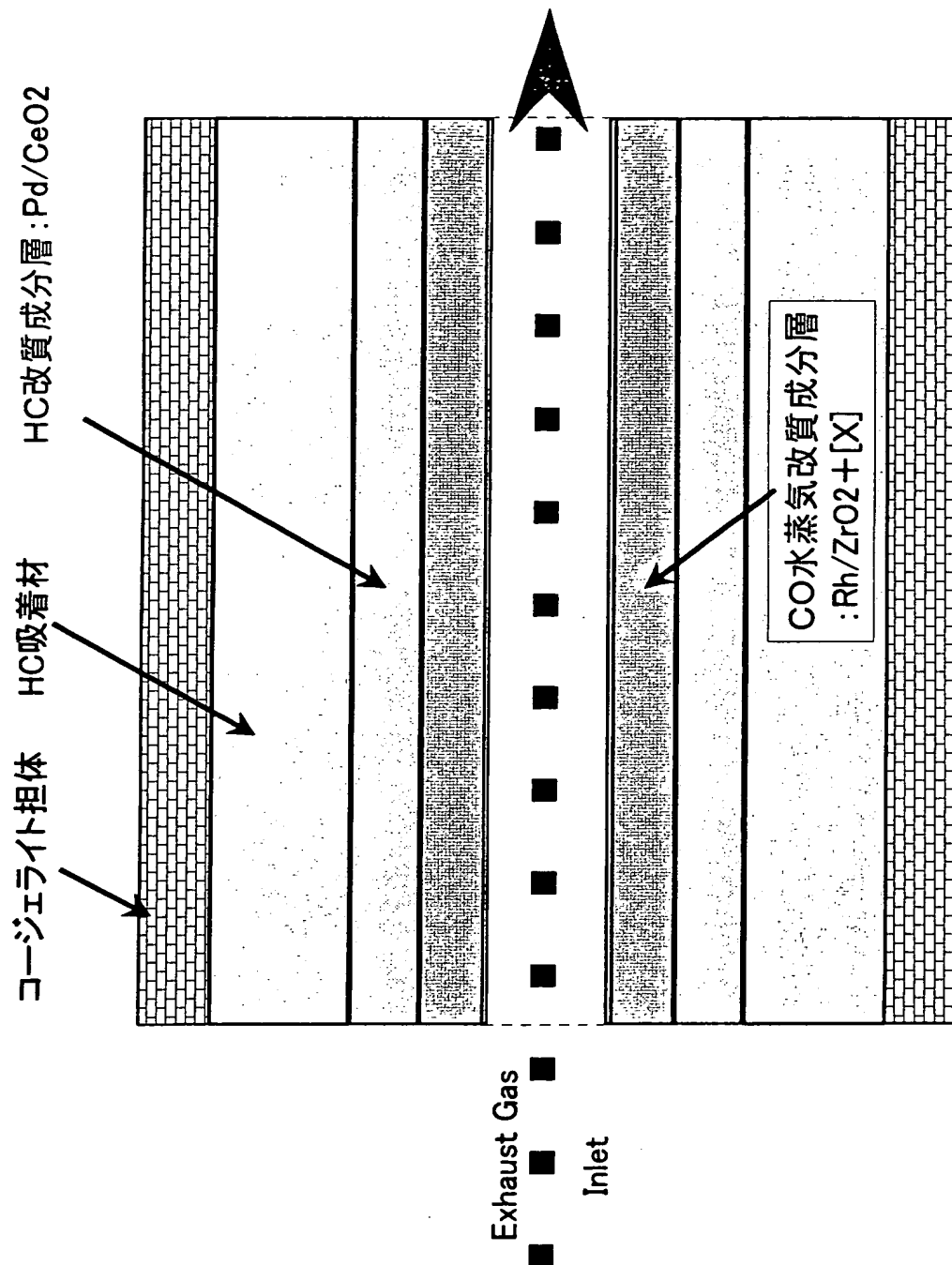
【図1】



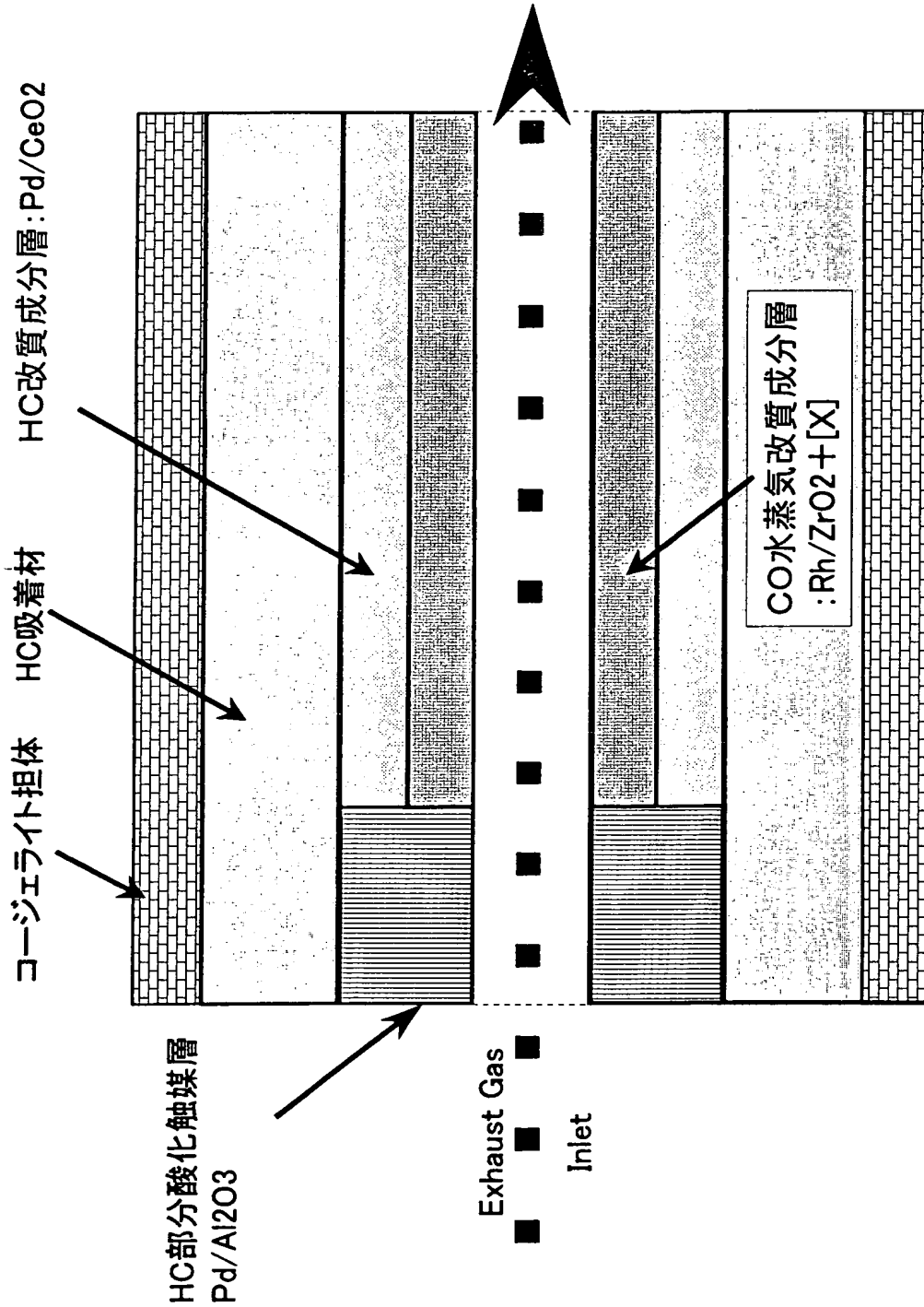
【図 2】



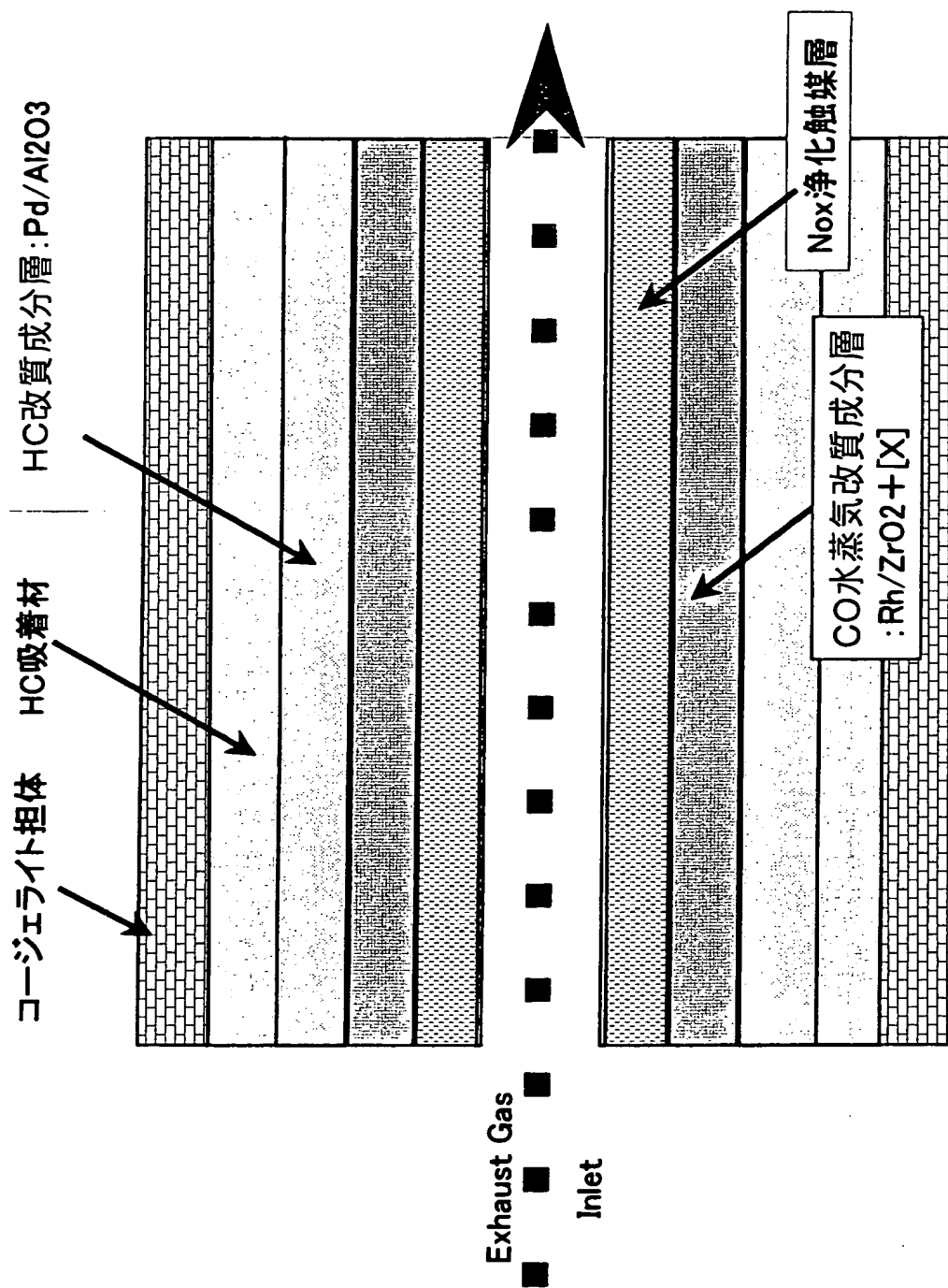
【図 3】



【図 4】

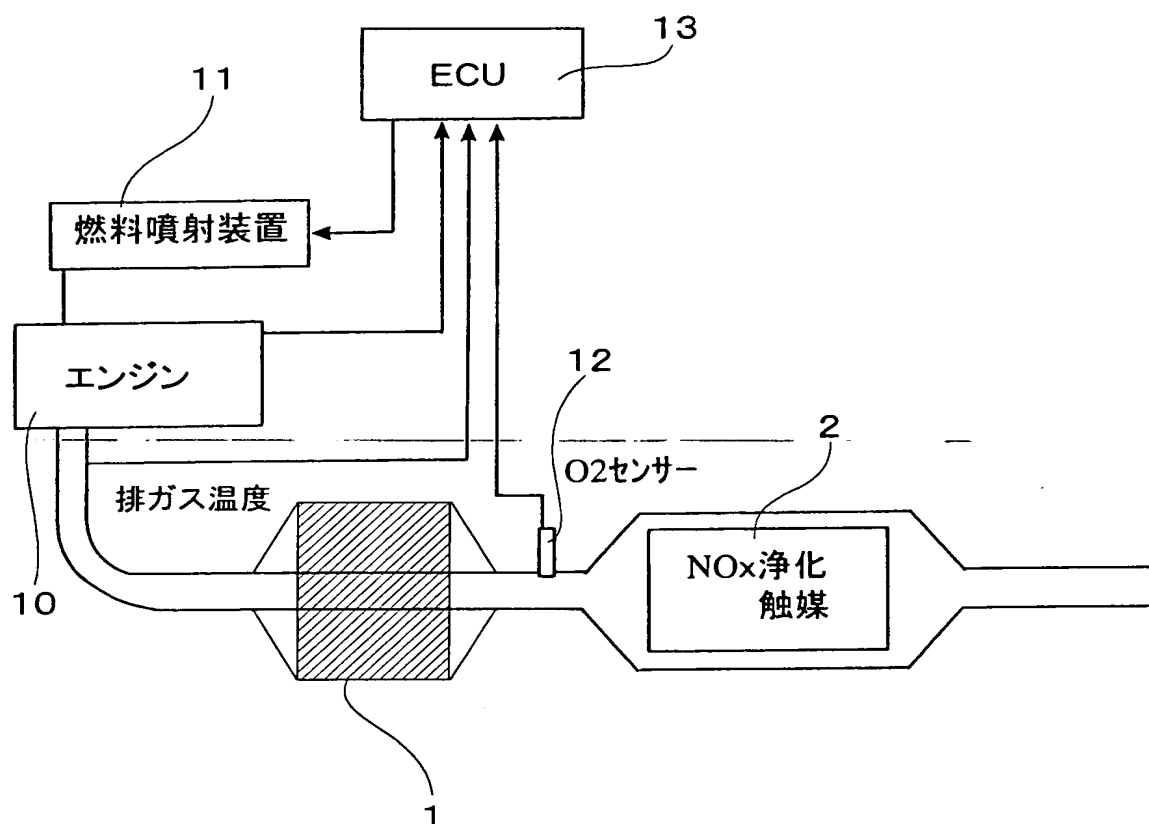


【図 5】





【図 6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 酸素過剰雰囲気下において、 $H_2$  を還元剤として  $NO_x$  を高効率で浄化し、且つ、未浄化で排出されていた  $HC$ 、 $CO$  成分、特にエンジン始動後の低温域での  $HC$  を著しく低減し、しかも燃費向上効果の高い排気ガス浄化用触媒を提供すること。

【解決手段】 一体構造型担体上に  $HC$  吸着層を積層し、この上に  $H_2$  生成・ $NO_x$  浄化触媒層を積層して成る排気ガス浄化用触媒であって、 $HC$  吸着層がゼオライトを含有し、 $H_2$  生成・ $NO_x$  浄化触媒層が、炭化水素及び／又は一酸化炭素から水素を生成し、生成した水素を用いて窒素酸化物を浄化する。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 0 - 3 4 2 5 5 0
受付番号	5 0 0 0 1 4 5 0 5 2 3
書類名	特許願
担当官	第三担当上席 0 0 9 2
作成日	平成 1 2 年 1 1 月 1 4 日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000003997
【住所又は居所】	神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地
【氏名又は名称】	日産自動車株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】	100102141
【住所又は居所】	東京都新宿区三栄町 2 7 番地 三上ビル 2 階 的 場国際特許事務所

【氏名又は名称】	的場 基憲
----------	-------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 3 9 9 7 ]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 3 1 日

[ 変更理由 ] 新規登録

住 所 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地

氏 名 日産自動車株式会社